



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 58 639 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
F 16 L 59/00
C 04 B 35/482

⑳ Aktenzeichen: 101 58 639.6
㉔ Anmeldetag: 29. 11. 2001
㉕ Offenlegungstag: 17. 10. 2002

DE 101 58 639 A 1

⑥6 Innere Priorität:

101 16 597. 8 03. 04. 2001

⑦1 Anmelder:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦2 Erfinder:

Vaßen, Robert, Dr., 52134 Herzogenrath, DE;
Lehmann, Henry, 52445 Titz, DE; Dietrich, Markus,
Dr., 52428 Jülich, DE; Cao, Xueqiang, Dr., 52428
Jülich, DE; Stöver, Detlev, Prof. Dr., 52382
Niederzier, DE; Pracht, Gerhard, Dr., 52428 Jülich,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Wärmedämmschicht auf Basis von La₂Zr₂O₇ für hohe Temperaturen

⑤7 Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmschicht auf einem metallischen Substrat für den Einsatz für hohe Temperaturen, insbesondere für Temperaturen oberhalb von 1300°C. Ausgehend von einer La₂Zr₂O₇-Basis werden durch Substitution der Lanthan-Kationen durch Ionen der Elemente Nd, Eu, Dy, Sm und/oder Gd die Eigenschaften des Wärmedämmstoffs für den Einsatz als Wärmeschutzschicht regelmäßig verbessert. Vorteilhaft ist eine zusätzliche zumindest teilweise Substitution der Zirkonium-Kationen durch Ce, Hf oder Ta.
Die Verbesserung der Eigenschaften resultiert insbesondere in einem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizient α sowie einer geringen Wärmeleitfähigkeit λ .

DE 101 58 639 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmschicht für hohe Temperaturen, insbesondere für Temperaturen über 1300°C, auf Basis von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

5

Stand der Technik

[0002] Wärmedämmstoffe für hohe Temperaturen werden beispielsweise in den Gasturbinen von Flugtriebwerken und Wärmekraftwerken dazu verwendet, die heißen Teile, also insbesondere die Turbinenschaufeln und Brennkammern, gegen die große thermische Belastung durch die heißen Gase zu schützen. Die Wärmedämmschichten sind während der Betriebsdauer der Turbine, die von einigen Stunden im Spitzenlastbetrieb bis zu einem Jahr im Grundlastbetrieb reichen kann, durchgehend sehr hohen Temperaturen ausgesetzt. Der Wirkungsgrad von Gasturbinen hängt von der Turbineneintrittstemperatur des Verbrennungsgases ab, die derzeit bei über 1300°C liegen. Höhere Gastemperaturen von 1400°C und mehr können zwar erzeugt werden, sind aber derzeit nicht nutzbar, da die bekannten Materialien, die für die heißen Teile verwendet werden, die damit verbundenen hohen Temperaturen von über 1200°C nicht lange genug verkraften können. Derzeit werden die besten Ergebnisse mit Bauteilen erzielt, die gerichtet erstarrte oder noch besser einkristalline Nickelbasis-Superlegierungen als Substrat aufweisen, auf das eine Wärmedämmschicht aufgebracht ist, die aus durch Zusatz von Yttriumoxid Y_2O_3 teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid ZrO_2 (abgekürzt mit YSZ) besteht.

[0003] Bei höheren Oberflächentemperaturen von beispielsweise 1300°C und mehr erfolgt jedoch ein Nachsintern der YSZ-Schichten, wodurch sich eine Verschlechterung der thermomechanischen Eigenschaften ergibt, wie zum Beispiel eine Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit sowie des Elastizitätsmoduls und eine Verringerung der quasilastischen Eigenschaften durch die Versinterung des Rißnetzwerkes.

[0004] Weiterhin besteht eine Schwierigkeit darin, daß eine Erhöhung der Oberflächentemperatur der Wärmedämmschicht bei gleicher Schichtdicke der Wärmedämmschicht und gleicher Wärmeleitfähigkeit dieser Schicht auch eine Erhöhung der Temperatur des darunter befindlichen Metallsubstrates mit sich führt, was nachteilig zu einer deutlichen Verringerung der Lebensdauer des Bauteils führt.

[0005] Dementsprechend sind als Ersatz für Wärmedämmstoffe aus YSZ vor allem Werkstoffe von Interesse, die gegenüber dem YSZ eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweisen, wie beispielsweise das $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Das Zirkonat hat jedoch den Nachteil, daß es im Vergleich zur metallischen Komponente einen nur geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist, der bei thermischen Wechselbelastungen regelmäßig zu spannungsinduzierten Versagemechanismen führt.

[0006] In JP-A-07 292 453 wird eine Wärmedämmbeschichtung offenbart, die dazu dient, in Kontakt mit heißen Gasen stehende Metallteile, wie zum Beispiel die Laufschaufeln und die Leitschaufeln von Gasturbinen, gegen Hochtemperatur-Oxidation zu schützen. Diese Wärmedämmbeschichtung wird dadurch auf das Metallteil aufgebracht, daß es zunächst unter Verwendung von Niederdruck-Plasmaspritzen mit MCrAlY (M steht für Ni und/oder Co) beschichtet wird, daß dann diese Schicht unter Verwendung von atmosphärischem Plasmaspritzen mit $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ beschichtet wird, und daß schließlich eine anorganische Glasur auf die $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Schicht aufgestrichen und dann gebrannt oder direkt thermisch aufgespritzt wird.

[0007] Die SU-A 305 152 offenbart einen feuerfesten Zement, der Strontiumaluminat und Strontiumzirkonat enthält. Der Zement wird dadurch erhalten, daß eine Mischung, die 46,15 bis 46,62 Gew.-% SrO , 43,46 bis 48,89 Gew.-% ZrO_2 und 4,96 bis 9,92 Gew.-% Al_2O_3 enthält, bei 1400 bis 1500°C gebrannt wird. Der resultierende Zement enthält 10 bis 20 Gew.-% SrOAl_2O_3 und 80 bis 90 Gew.-% SrOZrO_2 und schmilzt bei 2200 bis 2300°C.

[0008] Die JP-A-50 035 011 offenbart eine feuerfeste Beschichtung für Transportwalzen in einem Blankglühofen, bei der Kalziumzirkonat zum Schutz der Walze gegen Eisenoxide verwendet wird. Diese Beschichtung wird dadurch hergestellt, daß die Walze unter Verwendung von Plasmaspritzen nacheinander mit Ni-Cr-Pulver, mit einer Mischung aus 70 Gew.-% Ni-Cr und 30 Gew.-% CaZrO_3 und mit CaZrO_3 -Pulver beschichtet wird. Es wird darin festgestellt, daß diese Beschichtung nicht durch Eisenoxide attackiert wird, wohingegen diejenigen Walzen, die mit Al_2O_3 , Al_2MgO_4 , ZrO_2 oder MgZrO_3 beschichtet sind, eine deutliche Reaktion mit Eisenoxiden zeigen.

[0009] Die DE-A-42 10 397 offenbart einen Temperatursensor für Verbrennungsgase, der aus SrZrO_3 besteht und durch Sputtern oder Siebdruck auf ein Substrat aufgebracht wird.

[0010] In DE 198 01 424 werden Oxide mit einer Pyrochlor- oder Perowskitstruktur als Wärmedämmstoffe für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb von 1000°C vorgeschlagen. Die dort genannten Wärmedämmstoffe weisen im wesentlichen ein Zirkonat oder eine Mischung aus Zirkonaten aus. Insbesondere werden dort BaZrO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und SrZrO_3 angegeben.

[0011] Aus WO 01/23642 A2 ist ein metallisches Turbinenbauteil mit einer darauf angeordneten wärmedämmenden Beschichtung aus z. B. $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ bekannt. Zwischen dem Bauteil und der wärmedämmenden Schicht kann eine metallische MCrAlY -Legierungsschicht als Unterschicht angeordnet sein (M = Fe, Co, Ni sowie Mischungen daraus).

[0012] In WO 99/23270 wird ein Erzeugnis mit einem Schichtsystem zum Schutz gegen ein heißes aggressives Gas offenbart. Das Schichtsystem umfasst eine Haftschrift aus einer MCrAlY -Legierung (M = Fe, Co, Ni sowie Mischungen daraus), mit 0,1 bis 10% Lanthan und 0 bis 10% Hafnium. Als eigentliche Wärmedämmschicht wird unter anderem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ genannt.

Aufgabe und Lösung

[0013] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung weitere besonders geeignete Wärmedämmschichten auf der Oberfläche eines metallischen Substrates zur Verfügung zu stellen, die den Einsatz bei höheren Temperaturen, insbesondere oberhalb von 1300°C ermöglichen, und die einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als reines $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ aufweisen.

[0014] Die Aufgabe wird gelöst durch eine Wärmedämmschicht mit der Gesamtheit der Merkmale des Hauptanspruchs. Die Aufgabe wird zudem gelöst durch weitere Wärmedämmschichten mit der Gesamtheit der Merkmale gemäß einem der Nebenansprüche 3, 6 und 8. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Wärmedämmschichten finden sich in den jeweils darauf rückbezogenen Unteransprüchen.

Gegenstand der Erfindung

[0015] Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Wärmedämmschicht, die auf der Oberfläche eines metallischen Substrates angeordnet ist, und die im wesentlichen auf einem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ basiert, welches der allgemeinen Formel $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ zugerechnet und in der Pyrochlorstruktur kristallisiert wird. Bei der erfindungsgemäßen Wärmedämmschicht gemäß Anspruch 1 sind die Kationen der A-Position, d. h. das Lanthan, ganz oder zumindest teilweise substituiert. Geeignete Kationen für die Substitution des Lanthans sind dabei die Seltenerd-Elemente Neodym (Nd), Dysprosium (Dy), Europium (Eu) und Samarium (Sm).

[0016] Im Rahmen der Erfindung hat sich überraschend herausgestellt, daß sich durch eine teilweise Substitution des Lanthans auf dem A-Platz durch die Seltenerd-Elemente Nd, Dy, Sm oder Eu mit relativ geringen Bindungsenergien der thermischen Ausdehnungskoeffizient α vorteilhaft erhöhen läßt.

[0017] Als zudem besonders vorteilhaft in ihren Eigenschaften haben sich Wärmedämmschichten herausgestellt, die ebenfalls im wesentlichen auf einem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ basieren und bei denen die B-Position, d. h. das Zirkon, ganz oder teilweise durch Cer (Ce), Hafnium (Hf) oder Tantal (Ta) substituiert ist. Dabei nimmt Cer eine Sonderstellung ein, da $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ in der für Wärmedämmschichtanwendungen ebenfalls günstigen Fluoritstruktur kristallisiert. Eine solche vorteilhafte Wärmedämmschicht ist Gegenstand des Anspruchs 3.

[0018] Im Rahmen dieser Erfindung ist unter dem Begriff Substitution zu verstehen, dass wenigstens 5% des substituierten Elementes, insbesondere des Lanthans und/oder des Zirkons, durch ein anderes Element ersetzt wird. Geringfügige Fremdzusätze, die herstellungsbedingt erfolgen und typischerweise in einer Größenordnung von bis zu 3 Gew.-% vorliegen können, sind ausdrücklich nicht mit einer Substitution gemeint. Ausserdem bedeutet der Begriff Substitution nicht ausschließlich nur eine stöchiometrische Substitution. Insbesondere im Fall des Austausches von Zirkon durch Cer gilt auch eine überstöchiometrische Substitution mit bis zu 100% Cerüberschuss als von der Erfindung mit umfasst. So zeigte beispielsweise eine Schicht aus $\text{La}_{1,96}\text{Ce}_{2,04}\text{O}_{7,02}$ ein Zyklieverhalten, welches dem einer YSZ-Schicht deutlich überlegen war. Zur Herstellung einer solchen Schicht über das Plasmaspritzen ist in dem Ausgangspulver ein höherer Cergehalt als letztlich in der Schicht gewünscht vorzusehen.

[0019] Eine Substitution von Zirkon durch Cer auf dem B-Platz bewirkt ebenfalls einen deutlichen Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α . Bei der vollständigen Substitution des Zirkons durch Hafnium beobachtet man praktisch keinen Effekt auf die thermische Dehnung, jedoch ergibt sich bei diesem Werkstoff-System vorteilhaft eine Absenkung der Wärmeleitfähigkeit λ bei einer teilweisen Substitution. Durch einige wenige Versuche kann diese durch eine geeignete Variation des Hf/Zr-Verhältnisses optimiert werden. Vielversprechend hat sich dabei das Verhältnis von Hf/Zr = 1 herausgestellt. Eine 50%ige Substitution des Zirkons durch Cer oder Hafnium erscheint nach ersten Untersuchungen allgemein als besonders vorteilhaft. Nach theoretischen Überlegungen sollte sich der größte Effekt zumindest für die Wärmeleitfähigkeit λ bei einer 1 : 1 Mischung ergeben.

[0020] Dieser Effekt wird auch bei anderen erfindungsgemäß substituierten Wärmedämmstoffen sichtbar und beruht auf der stärkeren Streuung der Gitterschwingungen in Kristallen mit hohen Massenunterschieden. Sehr wirksam bei der Reduzierung von λ ist auch die Einbringung fünfwertiger, schwerer Ionen wie Ta. Hier ist aufgrund der Phasenstabilität jedoch nur eine Substitution von maximal 18 mol.-% möglich, da es darüber hinaus nicht mehr zur Ausbildung einer vorteilhaften Pyrochlorstruktur kommt.

Spezieller Beschreibungsteil

[0021] Angestrebt werden Wärmedämmschichten, die einerseits einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α aufweisen, der ähnlich dem eines metallischen Substrates ist, welches durch die Wärmedämmschicht geschützt werden soll, und andererseits eine geringe Wärmeleitfähigkeit λ aufweisen, um eine Wärmeübertragung auf das Substrat möglichst zu verringern.

[0022] Die vorliegende Erfindung besteht darin, in einem Oxid mit der allgemeinen Summenformel $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, speziell in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ die Elemente in der A und/oder B Position gezielt zu substituieren, um die Eigenschaften der Wärmedämmschicht zu optimieren.

[0023] Daraus resultieren Wärmedämmschichten aus einem Material mit der allgemeinen Summenformel $\text{A}_{2-x}\text{A}'_x\text{B}_{2-y}\text{B}'_y\text{O}_{7+2z}$, wobei x und y jeweils kleiner als 2 sind. Im Sonderfall B = Cer ist aber auch $y > 2$ zugelassen. Bei der Substitution von Kationen durch Kationen größerer oder kleinerer Wertigkeit, ändert sich auch die Zahl der Sauerstoffionen pro Formeleinheit, was durch den Faktor z berücksichtigt wird. Insbesondere konnte durch diese Substitution eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit (λ) und in vielen Fällen eine Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α) erzielt werden.

[0024] In der Folge wird auf die Werkstoffeigenschaften im einzelnen eingegangen.

Schmelztemperatur

[0025] Verbindungen mit der Summenformel $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (mit B = Zr, Hf, Ce oder Mischungen derselben), insbesondere Pyrochlore, deren Kationen hauptsächlich 4d, 5d und 4f Metalle sind, besitzen einen hohen Schmelzpunkt ($> 2000^\circ\text{C}$), z. B. $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Diese Eigenschaft ist häufig ein Maß für die Stabilität der Verbindung, sowie in vielen Fällen ein Hinweis auf eine geringe Sinterneigung. Eine geringe Sinterneigung in Wärmedämmschichten ist von Vorteil, um die poröse Mikrostruktur der Schicht aufrecht zu erhalten. Ein Einfluß der Substitution der Kationen auf die Hoch-

temperaturbeständigkeit der Pyrochlore wurde bisher nicht beobachtet.

Phasenstabilität der Pyrochlore

- 5 [0026] Die angesprochenen Pyrochlore weisen häufig keine Phasenumwandlung unterhalb 1400°C auf. Diese Phasenstabilität kann in vielen Fällen auch nach der Substitution von Kationen beibehalten werden.

Wärmeleitfähigkeit (λ)

- 10 [0027] Um eine verbesserte Wärmedämmung zu erzielen, sollten neue Wärmedämmschicht-Materialien ein kleineres λ aufweisen als das heute eingesetzte YSZ (2,2 W/mK). Die Wärmeleitfähigkeit eines Materials kann heute noch nicht exakt vorhergesagt werden. Tendenziell wird sie jedoch durch komplexe Strukturen, hohe Defekt bzw. Leerstellenkonzentration in der Struktur und eine große Massendifferenz zwischen Kationen und Anionen verringert. Für $x = 1$ konnte regelmäßig eine besonders gute Absenkung der Wärmeleitfähigkeit erreicht werden. Diese Bedingungen sind durch Pyrochlore mit 4d, 5d und 4f Kationen im besonderen Maße erfüllt. So liegt die Wärmeleitfähigkeit λ von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bei 1,6 W/mK, die von einer mit 30% Eu dotierten Verbindung bei 1,2 W/mK.

- 15 [0028] Durch teilweise Substitution der Kationen durch solche mit geringerer oder höherer Ladungszahl kann die Fehlstellenkonzentration im Gitter erhöht werden, was eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit λ erwarten läßt. Durch die Substitution von 10 mol-% des Zr durch Ta ($\text{La}_2\text{Zr}_{1,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_7$) konnte λ um ca. weitere 5% auf 1,5 W/mK gesenkt werden. Besonders effektiv ist die Substitution von Zr durch Ce, womit sich extrem niedrige Werte von etwa 1,2 W/mK ergeben.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient (α)

- 25 [0029] Auch der thermische Ausdehnungskoeffizient α eines Materials ist nicht exakt vorhersehbar. Von der Tendenz her steigt er jedoch im allgemeinen mit steigenden Ionenradien, schwächeren Bindungen zwischen Kationen und Anionen und einer höheren Raumerfüllung der Struktur. So kann α von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) durch Substitution des La durch Nd auf $10,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und durch Substitution des Zr durch Ce auf $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ erhöht werden. Beide Erhöhungen sind auf die geringere Bindungsenergie zurückzuführen. Noch größere α sind durch die Substituenten Sm und Eu zu erwarten, die in der Reihe der 4f-Kationen die geringste Bindungsenergie zu Sauerstoff aufweisen.

- 30 [0030] Hier gilt, je besser ein Element die Eigenschaften des Pyrochlores beeinflußt, desto größer sollte seine Konzentration sein. Im Extremfall sollten also eigentlich die A- und B-Gitterplätze mit dem jeweils optimalen Element besetzt werden, so daß man zu einfachen Pyrochloren $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ kommt. Einige Elemente, wie z. B. Eu, Sm und Ta in der Kombination mit Zr oder Hf, ergeben jedoch keine Pyrochlorstruktur oder nur solche Strukturen, die bei höheren Temperaturen eine Phasenumwandlung erleiden. In diesen Fällen kann die vorgeschlagene Teilsubstitution der Kationen stabiler Pyrochlore deren Eigenschaften zusätzlich positiv beeinflussen.

- 35 [0031] Umfasst von der Erfindung sind nicht nur Substitutionen auf den A-Plätzen und auf den B-Plätzen, sondern auch beliebige Kombinationen. Dazu zählen beispielsweise die Verbindungen LaEuZrHfO_7 , LaNdZrHfO_7 , LaGdZrCeO_7 , $\text{LaGdZr}_{1,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_7$ und $\text{La}_{1,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Zr}_{1,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_7$. Aus allgemeinen Betrachtungen sollte bei der Besetzung der einzelnen Plätze eine große Massendifferenz regelmäßig zu einer verringerten Wärmeleitfähigkeit führen.

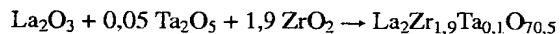
Ausführungsbeispiele

- 40 [0032] Nachfolgend werden beispielhaft einige Herstellungsverfahren zur Beschichtung eines Substrates mit einem erfindungsgemäßen Wärmedämmstoff aufgezeigt.

Beispiel A)

$\text{La}_2\text{Zr}_{1,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_{7,05}$ Wärmedämmschicht (WDS)

- 50 [0033] Das $\text{La}_2\text{Zr}_{1,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_{7,05}$ wird über eine Festkörperreaktion entsprechend



dargestellt.

- 55 [0034] Die Ausgangspulver werden in einer Kugelmühle unter Ethanol gemahlen und anschließend bei 1400°C reaktionsgeglüht. Anschließend wird über Sprühtrocknung ein fließfähiges Pulver erzeugt. Zuerst wird dann mittels VPS (Vakuum-Pulversprühen) eine Haftvermittlerschicht aus industriell verfügbarem McrAlY-Pulver auf ein Substrat (Ni-Basislegierung) aufgebracht. Anschließend wird die Pyrochloorschicht in einer Dicke von ca. 0,3 mm mittels APS (air plasma spraying) auf die HVS gespritzt.

Beispiel B)

$\text{LaNdZr}_2\text{O}_7$ -WDS

- 65 [0035] Das $\text{LaNdZr}_2\text{O}_7$ -Pulver wird über Sprühtrocknung einer wässrigen $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ - und $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit anschließendem Kalzinieren bei 1400°C hergestellt. Aus diesem Pulver werden Ingots für den EB-PVD (electronic beam-physical vapor deposition) Prozeß gefertigt. Als HVS (Haftvermittlerschicht) kann eine über VPS (vapor plasma spraying) und anschließende Glättung hergestellte Schicht oder eine Plaxinaluminidschicht dienen. Das mit der

DE 101 58 639 A.1

HVS versehene Substrat wird mit Hilfe des $\text{LaNdZr}_2\text{O}_7$ -Ingots über EB-PVD beschichtet.

Beispiel C)

Mehrlagige oder gradierte Schicht

5

[0036] $\text{Nd}_{1,3}\text{Sm}_{0,7}\text{Hf}_2\text{O}_7$ wird wie das $\text{La}_2\text{Zr}_{1,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_{7,5}$ in Beispiel A) hergestellt. Wiederum wird dann mittels VPS eine Haftvermittlerschicht aus McrAlY -Pulver auf ein Substrat (Ni-Basislegierung) aufgebracht. Auf diese HVS wird dann mittels APS zuerst eine YSZ-Schicht aufgebracht und darauf mit der gleichen Methode eine $\text{Nd}_{1,3}\text{Sm}_{0,7}\text{Hf}_2\text{O}_7$ -Schicht. Ebenso ist es möglich, die zwei Oxide in einem kontinuierlichen Konzentrationsgradienten vom YSZ zum $\text{Nd}_{1,3}\text{Sm}_{0,7}\text{Hf}_2\text{O}_7$ zu spritzen und somit eine gradierte WDS herzustellen.

10

[0037] Die nachfolgende Tabelle gibt die Eigenschaften für die Wärmeleitfähigkeit λ und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α für einige ausgewählte Wärmedämmstoffe wieder.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Formel	x, y Bereich	Beispiel	therm. Ausd.- koeffizient α (30-1000°C) [10^{-6} K^{-1}]	Wärmeleitfähigkeit λ (800°C) [W / m K]	Bemerkung
YSZ			10,7	2,2	SdT
BaZrO ₃		BaZrO ₃	7,9	3,60	SdT
SrZrO ₃		SrZrO ₃	10,9	-	SdT
La ₂ Zr ₂ O ₇		La ₂ Zr ₂ O ₇	8,9 bis 9,1	1,6	SdT
La _{2-x} Gd _x Zr ₂ O ₇	0 < x ≤ 2	La _{1,4} Gd _{0,6} Zr ₂ O ₇	9,3	-	SdT
		Gd ₂ Zr ₂ O ₇	10,5	-	SdT
La _{2-x} Nd _x Zr ₂ O ₇	0 < x ≤ 2	La _{1,4} Nd _{0,6} Zr ₂ O ₇	8,7	1,36	Erfindungsgemäßer Wär- medämmstoff
		Nd ₂ Zr ₂ O ₇	10,1	1,92	Erfindungsgemäßer Wär- medämmstoff
La _{2-x} Eu _x Zr ₂ O ₇	0 < x ≤ 2	La _{1,4} Eu _{0,6} Zr ₂ O ₇	9,3	1,15	Erfindungsgemäßer Wär- medämmstoff
La _{2-x} Dy _x Zr ₂ O ₇	0 < x ≤ 2	La _{1,7} Dy _{0,3} Zr ₂ O ₇	8,9	1,51	Erfindungsgemäßer Wär- medämmstoff
La ₂ Zr _{2-y} Ce _y O ₇	0 < y ≤ 2	La ₂ (Zr _{0,7} Ce _{0,3}) ₂ O ₇	9,5	--	Erfindungsgemäßer Wär- medämmstoff
		La ₂ (Zr _{0,3} Ce _{0,7}) ₂ O ₇	10,1	-	Erfindungsgemäßer Wär- medämmstoff
		La ₂ Ce ₂ O ₇	10,3	-	Erfindungsgemäßer Wär- medämmstoff
La ₂ Zr _{2-y} Hf _y O ₇	0 < y ≤ 2	La ₂ Hf ₂ O ₇	8,2	1,8	SdT
La ₂ Zr _{2-1,25y} Ta _y O ₇	0 < y ≤ 0,16	La ₂ Zr _{1,8} Ta _{0,16} O ₇	8,7	1,41	Erfindungsgemäßer Wär- medämmstoff

1. Wärmedämmschicht auf Basis eines $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, welche auf der Oberfläche eines metallischen Substrates angeordnet ist, **gekennzeichnet durch** eine 10 bis 90% Substitution des Lanthans durch Neodym, Dysprosium, Samarium oder Europium. 5
2. Wärmedämmschicht nach vorhergehendem Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine 50%ige Substitution des Lanthans durch Neodym, Dysprosium, Samarium oder Europium.
3. Wärmedämmschicht basierend auf einem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, welcher auf der Oberfläche eines metallischen Substrates angeordnet ist, insbesondere nach Anspruch 1 oder 2, bei dem Zirkon teilweise oder vollständig durch Cer substituiert ist. 10
4. Wärmedämmschicht nach vorhergehendem Anspruch, bei dem Zirkon in einem Bereich von 5 bis 95%, insbesondere in einem Bereich von 40 bis 60% durch Cer substituiert ist.
5. Wärmedämmschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, bei dem Cer überstöchiometrisch Zirkon substituiert.
6. Wärmedämmschicht basierend auf einem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, welcher auf der Oberfläche eines metallischen Substrates angeordnet ist, insbesondere nach Anspruch 1 oder 2, bei dem Zirkon teilweise durch Hafnium substituiert ist. 15
7. Wärmedämmschicht nach vorhergehendem Anspruch, bei dem Zirkon in einem Bereich von 5 bis 95%, insbesondere in einem Bereich von 40 bis 60% durch Hafnium substituiert ist.
8. Wärmedämmschicht basierend auf einem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, welcher auf der Oberfläche eines metallischen Substrates angeordnet ist, insbesondere nach Anspruch 1 oder 2, bei dem Zirkon zumindest teilweise durch Tantal substituiert ist. 20
9. Wärmedämmschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8 mit einer 50%igen Substitution des Zirkons durch Ce oder Hf.
10. Wärmedämmschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 1,5 W/mK. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

